



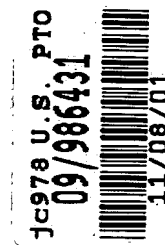
2100 Pennsylvania Avenue, NW
Washington, DC 20037-3213

T 202.293.7060
F 202.293.7860

www.sughrue.com

November 8, 2001

BOX PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231



Re: Application of Yoshinori NARUOKA, Junichi TORIYAMA and
Masanao TERASAKI
POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME
Assignee: JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.
Our Ref. Q67192

2

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above including thirty-four (34) sheets of the specification, including the claims and abstract, seven (7) sheets of drawings, executed Assignment and PTO 1595 form, and executed Declaration and Power of Attorney.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total claims	12 - 20	=		x	\$18.00	=	\$0.00
Independent claims	2 - 3	=		x	\$84.00	=	\$0.00
Base Fee							\$740.00
Multiple Dependent Claim Fee							\$280.00
TOTAL FILING FEE							\$1020.00
Recordation of Assignment							\$40.00
TOTAL FEE							\$1060.00

Checks for the statutory filing fee of \$1020.00 and Assignment recordation fee of \$40.00 are attached. You are also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. The Commissioner is hereby authorized to charge any fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 and any petitions for extension of time under 37 C.F.R. § 1.136 which may be required during the entire pendency of the application to Deposit Account No. 19-4880. A duplicate copy of this transmittal letter is attached.

Priority is claimed from November 14, 2000 based on Japanese patent Application No. P.2000-346973. The priority document is enclosed herewith.

Respectfully submitted,
SUGHRUE MION, PLLC

Attorneys for Applicant

By: Mark Boland
Mark Boland
Registration No. 32,197

MXB/slb

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-346973

出 願 人

Applicant(s):

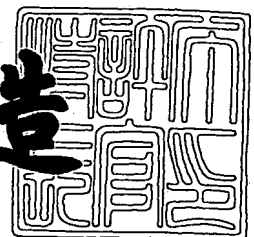
日本電池株式会社



2001年11月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願
 【整理番号】 11265
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 4/58
 【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日
 本電池株式会社内

【氏名】 成岡 慶紀

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日
 本電池株式会社内

【氏名】 鳥山 順一

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日
 本電池株式会社内

【氏名】 寺崎 正直

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代表者】 田中 千秋

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046798

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質およびそれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 六方晶構造を有する、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (ここで、 $1.02 \leq a \leq 1.09$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.35$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.35$ 、 $0.25 \leq b + c \leq 0.55$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物であって、CuK α 線によるX線回折で(012)面の回折ピーク強度 I_{012} と(006面)の回折ピーク強度 I_{006} との合計強度の、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} に対する強度比 $R [= (I_{012} + I_{006}) / I_{101}]$ が $0.42 \sim 0.50$ の範囲にあり、平均粒子径 D_{50} が $4 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲にあり、BET表面積が $0.2 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 前記正極活物質が、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($1.02 \leq a \leq 1.09$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.35$ 、 $0.25 \leq b + c \leq 0.55$) で表されることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】 少なくとも上記請求項1または2記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む、一種以上の正極活物質からなる正極を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池用の正極活物質として、容量密度が高く、サイクル特性および熱安定性に優れるとともに、低コストなリチウム遷移金属複合酸化物の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ポータブル電子機器の小型・軽量化は目覚しく、それに伴い電源となる

二次電池に対する小型・軽量化の要望も非常に大きくなっている。このような要求を満足するために種々の二次電池が開発されているが、現在、正極に層状構造を有するリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン電池が、高い作動電圧、高いエネルギー密度を有するため、前記用途に好適であり、広く使われるようになってきている。さらに、現在では、リチウムコバルト複合酸化物は資源的に乏しく、高価なため、これに代わる正極活物質として、リチウムマンガン複合酸化物あるいはリチウムニッケル複合酸化物が提案されている。

【0003】

しかしながら、リチウムマンガン複合酸化物は、理論容量密度が低く、しかも充放電サイクルに伴う容量減少が大きいという問題がある。また、リチウムニッケル複合酸化物は、最も高い理論容量密度を有するが、サイクル特性および熱安定性に劣るという問題がある。ここで、リチウムのモル比が完全に化学量論比になっていないリチウムニッケル複合酸化物の場合、Li層サイトにNi元素が混入した不完全な六方晶構造を取り易くなり、サイクル特性の低下を引き起こしやすい。

また、大型電池の場合には、短絡や誤用等により大電流が流れると、電池温度が急上昇し、可燃性の電解液やその分解ガスを噴出したり、さらには発火する等の可能性もある。特に、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた場合には、熱安定性に劣るため、充電状態において高温で酸素を放出するため、電極と電解液との急激な反応により熱暴走を引き起こし、引いては電池の発火・破裂を招く恐れが大きくなる。

【0004】

このような電池の安全性を評価する方法として、例えば、(社)日本蓄電池工業会発行の「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン(SBA G101)」に記載されている釘刺し試験がある。この方法では、完全充電状態の電池のほぼ中央部に、室温で直径2.5mmから5mmの太さの釘を電極面に対して垂直方向に貫通させて、6時間以上放置するものである。この試験方法は、電池の梱包(木箱梱包の時等)に誤って釘等が刺し込まれるような誤用を想定したものであるが、釘を貫通させることにより、電池の内部では正極と負極とが直接接触

する内部短絡状態となるため、電池内での急激な反応による発熱により発火したり、破裂したりする可能性を評価する方法としても利用されている。

【0005】

上記のような釘刺し試験においても、既存のリチウム二次電池の破裂・発火の可能性が確認されており、高度な電池性能を損なうことなく電池の熱安定性を向上させる技術が模索されている。

【0006】

電池の内部短絡や高安全性を確保するためには、これまでも様々な機構が提案されてきている。例えば、多孔膜からなるセパレータを高温で融解して閉塞させることによりシャットダウンを起こさせたり、温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC素子を電池外部に取り付けることにより異常発熱時には通電電流が漸次減少するといった技術が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、基本的には二次電池自体の安全性を高め、不測の事態に対しても危険な状態に至らないことが必要である。現状において、電池の安全性が十分に確立されたとは言い難く、特に、容量3Ah以上の大型二次電池では、電池に貯蔵される化学エネルギー量が増大するため、安全性の確保がより重要である。

【0008】

本発明は、上記のような状況に鑑み、容量密度が高く、充放電サイクル特性および熱安定性の改善されたりチウムニッケル複合酸化物を作製するとともに、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いて、より安全性の高い非水電解質二次電池を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

このような問題を解決するために、リチウムニッケル複合酸化物の組成、結晶性、平均粒子径、BET表面積をそれぞれ特定の範囲に入るよう調整することにより、容量密度が高く、充放電サイクル特性および熱安定性に優れた正極活物質とすることができることを見出した。

【0010】

すなわち、請求項1に係る発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、六方晶構造を有する、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ （ここで、 $1.02 \leq a \leq 1.09$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.35$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.35$ 、 $0.25 \leq b+c \leq 0.55$ ）で表されるリチウムニッケル複合酸化物であって、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折で（012）面の回折ピーク強度 I_{012} と（006面）の回折ピーク強度 I_{006} との合計強度の、（101）面の回折ピーク強度 I_{101} に対する強度比 $R [= (I_{012} + I_{006}) / I_{101}]$ が $0.42 \sim 0.50$ の範囲にあり、平均粒子径 D_{50} が $4 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲にあり、BET表面積が $0.2 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることを特徴としている。

【0011】

請求項1の発明によれば、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ で表される正極活物質の結晶性を高く維持するとともに、正極合剤中において正極活物質と接する導電剤、結着剤との密着性を保って内部抵抗の増大を抑制することにより、良好な容量密度と充放電サイクル特性の確保を可能としたものである。

【0012】

すなわち、 Li の組成比 a を $1.02 \leq a \leq 1.09$ とすることにより、六方晶構造中の Li 層サイトへの Li 元素の占有割合を高め、結晶性の高い正極活物質を得ることができる。組成比 a の値が 1.02 未満では、 Li 層サイト中に存在する Li 元素の割合が減少し、 1.09 を越えると、 Li 層サイト中は Li 元素で満たされるが、その他のサイトにも Li 元素が存在することになり、結晶性が低下することになる。

【0013】

また、 Ni 元素の一部を Co 元素、 Mn 元素で置換することにより、正極活物質としての熱安定性を向上させることができ、それぞれの組成比を $0.05 \leq b \leq 0.35$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.35$ とし、 $0.25 \leq b+c \leq 0.55$ とすることで、容量密度を低下させずに、優れた熱安定性を得ることができる。

【0014】

リチウムニッケル複合酸化物の結晶性に関しては、X線回折から得られる各種

結晶面からの回折ピーク強度についての情報も、結晶性を推し測る重要なパラメータとして利用される。すなわち、CuK α 線によるX線回折で(012)面の回折ピーク強度 I_{012} と(006面)の回折ピーク強度 I_{006} との合計強度の、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} に対する強度比 $R [= (I_{012} + I_{006}) / I_{101}]$ が結晶性を推し量るパラメータとして利用でき、この値が大きいほど結晶性が高いとされている。本発明では、リチウムニッケル複合酸化物において、 R の値が0.42~0.50の範囲にあることで、結晶性が高く、充放電サイクル特性に優れることを見出したものである。

【0015】

リチウムニッケル複合酸化物の平均粒子径 D_{50} は、レーザー回折散乱法で測定される粒子の体積分布上で50%の体積に該当する粒子径を示すものであるが、平均粒子径 D_{50} を4~25 μm の範囲としたリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることにより、容量密度を高く維持することができる。平均粒子径 D_{50} が4 μm 未満になると、一部の複合酸化物粉末は導電剤と接触できず、また、25 μm を越えると、複合酸化物粉末の内部にまで電解液が浸透しにくくなるため、充放電反応に十分寄与できない部分が生じることになるものと考えられる。

【0016】

さらに、 N_2 ガス吸着法により測定されるBET表面積については、0.2~1.5 m^2/g の範囲にあるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることにより、容量密度を高く維持することができる。BET表面積が0.2 m^2/g 未満となると、電解液に接する電極反応面積が小さく、反応抵抗が大きくなり、また、1.5 m^2/g を越えると、充放電の繰り返しによる膨張・収縮のため結着剤との密着性が低下し、反応抵抗が大きくなることから、十分な容量密度が得られなくなるものと考えられる。

【0017】

請求項1においては、これらのリチウムニッケル複合酸化物の組成、結晶性、粉末特性に関わる事項が一定の条件範囲をすべて満たすことにより、正極活物質として、容量密度が高く、充放電サイクル特性および熱安定性の改善されたリチ

ウムニッケル複合酸化物を得ることができるとしている。

【0018】

次に、請求項2に係る発明では、前記正極活物質を、好ましくは組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($1.02 \leq a \leq 1.09$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.35$ 、 $0.25 \leq b+c \leq 0.55$) で表されるものとする 것을特徴としている。

【0019】

請求項2の発明によれば、前記正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物において、Mn置換量をより適正な範囲で調整することにより、あまり容量密度を低下させずに、熱安定性の高い正極活物質とすることができる。

【0020】

また、請求項3に係る発明では、非水電解質二次電池の正極に、少なくとも上記請求項1または2記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む、一種以上の正極活物質を用いることを特徴とするものである。

【0021】

請求項3の発明によれば、上記の正極活物質を用いることにより、充放電サイクル特性を向上させるとともに、安全性を飛躍的に向上させた非水電解質二次電池を提供することができるようになる。そして、上記の正極活物質に他の活物質を加えて用いても、当然のことながら、上記の正極活物質の効果が発揮されるため、同様の優れた特性を持つ非水電解質二次電池を得ることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明は、非水電解質二次電池用の正極活物質として、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ 表される六方晶構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いることとし、その組成比と物性値を特定することで、リチウムコバルト複合酸化物とはほぼ同等の 150mAh/g 以上の容量密度と優れたサイクル特性を有し、電池の安全性を大きく向上させたものである。さらに、リチウムコバルト複合酸化物に比して、コバルト含有量を少なくしているため、低コストの非水電解質二次電池を提供することができる。

【0023】

本発明の正極活物質は、遷移金属元素としてNi、Co、Mnの3つの元素から構成されるが、発明の意図するところは、Co元素とMn元素を含有することにより正極活物質の熱安定性を向上させ、Li元素の組成比ならびにX線回折で測定されるピーク強度の比を特定範囲にすることにより結晶性の高い正極活物質とし、かつ、平均粒子径とBET表面積を特定範囲にすることにより正極合剤に含まれる導電剤や結着剤との密着性を確保し、良好な放電特性、充放電サイクル特性を得ることにある。したがって、発明の意図するところを変えずに、正極活物質が、Al、Ti、W、Nb、MoやW等の他の遷移元素を若干量含んで構成されてもよい。

【0024】

そして、本発明の非水電解質二次電池においては、上記の組成式 $Li_aNi_{1-b-c}Co_bMn_cO_2$ 表される六方晶構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いるが、これに他の正極活物質を混合して用いても良い。

【0025】

本発明の非水電解質二次電池は、図1、図2に示されるように、上記の正極活物質を含む正極と負極とがセパレータを介して円形状または長円形状に巻回されてなる電極群を電池容器に収納し、電極群に非水電解質を含浸して構成されている。この非水電解質二次電池に用いられる負極、セパレーターおよび電解質などは、特に従来用いられてきたものと異なることなく、通常用いられているものが使用できる。

【0026】

すなわち、本発明の非水電解質二次電池に用いる負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な種々の炭素質材料、または金属リチウムやリチウム合金が使用できる。また、遷移金属酸化物や窒化物を使用しても良い。

【0027】

また、本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂などからなる微多孔膜が用いられ、材料、重量平均分子量や空孔率の異なる複数の微多孔膜が積層してなるものや、これらの微多孔膜

に各種の可塑剤、酸化防止剤、難燃剤などの添加剤を適量含有しているものであっても良い。

【0028】

本発明の非水電解質二次電池に用いる電解液の有機溶媒には、特に制限はなく、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系炭化水素類等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、エステル類、ラクトン類、ハロゲン化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、1,2-ジクロロエタン、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。好ましくは環状カーボネート類および環状エステル類である。もっとも好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、およびジエチルカーボネートのうち、1種または2種以上した混合物の有機溶媒である。

【0029】

また、本発明の非水電解質二次電池に用いる電解質塩としては、特に制限はないが、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 等およびそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、 LiBF_4 、 LiPF_6 のうち、1種または2種以上を混合したリチウム塩がよい。

【0030】

また、上記電解質には補助的に固体のイオン導伝性ポリマー電解質を用いることもできる。この場合、非水電解質二次電池の構成としては、正極、負極およびセパレータと有機または無機の固体電解質と上記非水電解液との組み合わせ、または正極、負極およびセパレータとしての有機または無機の固体電解質膜と上記非水電解液との組み合わせがあげられる。ポリマー電解質膜がポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルまたはポリエチレングリコールおよびこれらの変成体などの場合には、軽量で柔軟性があり、巻回極板に使用する場合に有利である。さらに、ポリマー電解質以外にも、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質との混合材料などを使用することができる。

【0031】

その他の電池の構成要素として、集電体、端子、絶縁板、電池ケース等があるが、これらの部品についても従来用いられてきたものをそのまま用いて差し支えない。

【0032】

また、本発明のもたらす安全性向上効果等を考慮すれば、本発明は容量3Ah以上の大型非水電解質二次電池に適用することが好ましい。

【0033】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を、比較例とあわせて、説明する。

【0034】

(実施例1～5および比較例1～32の正極活物質の作製)

正極活物質の出発原料として、組成式 $\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{CO}_3$ ($0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$)で表され、b、cの各組成を0.1単位で変化させた混合炭酸塩と水酸化リチウムを混合し、酸素雰囲気下、800℃で24時間焼成した後、粉碎し、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$)で表されるリチウムニッケル複合酸化物(実施例1～5および比較例1～31)を得た。粉末X線回折による分析の結果、これらの複合酸化物の多くが六方晶構造を有することを確認した。これらの複合酸化物の組成をICP発光分光法で定量分析し、その結果を複合酸化物の組成式として表1に示す。

【0035】

続いて、出発原料として、炭酸リチウムと四酸化コバルトとを混合し、大気中、 800°C で24時間焼成した後、粉碎し、組成式 LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト複合酸化物（比較例32）を得た。粉末X線回折の結果、六方晶構造を有することを確認した。

【0036】

（正極と試験電池の作製）

上記正極活物質87重量%、アセチレンブラック5重量%、ポリフッ化ビニリデン8重量%を混合してなる正極合剤に、N-メチル-2ピロリドンを添加し、粘性体を調整した。この粘性体を多孔度90%の発泡アルミニウムに充填し、 150°C で真空乾燥させ、溶媒であるN-メチル-2ピロリドンを完全に揮発させ、加圧成形した。

【0037】

加圧成形された電極面積 2.25cm^2 の正極と、リチウム金属からなる対極および参照極をガラス製セル容器に入れ、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に 1mol/L の LiClO_4 を溶解させた非水電解液を満たして、試験電池を構成した。

（正極活物質の放電容量測定）

この試験電池を、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流で 4.3V （対リチウム金属）の電位まで充電した後、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流で 3.0V の電位まで放電したときの放電容量を測定し、正極活物質1g当たりの容量密度を算定した。評価結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

正極の種類	組 成 式	容量密度 (mAh/g)
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.73}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_2$	170
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_2$	170
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.51}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.19}\text{O}_2$	160
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.29}\text{O}_2$	155
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.51}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.29}\text{O}_2$	156
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$	189
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.71}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_2$	182
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.61}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_2$	165
比較例 4	$\text{LiNi}_{0.52}\text{Co}_{0.39}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_2$	162
比較例 5	$\text{LiNi}_{0.41}\text{Co}_{0.49}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	158
比較例 6	$\text{LiNi}_{0.28}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.11}\text{O}_2$	153
比較例 7	$\text{LiNi}_{0.26}\text{Co}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	150
比較例 8	$\text{LiNi}_{0.13}\text{Co}_{0.77}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	149
比較例 9	$\text{LiNi}_{0.41}\text{Co}_{0.40}\text{Mn}_{0.19}\text{O}_2$	156
比較例 10	$\text{LiNi}_{0.28}\text{Co}_{0.52}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	152
比較例 11	$\text{LiNi}_{0.19}\text{Co}_{0.61}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	152
比較例 12	$\text{LiNi}_{0.13}\text{Co}_{0.68}\text{Mn}_{0.19}\text{O}_2$	146
比較例 13	$\text{LiNi}_{0.41}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.29}\text{O}_2$	151
比較例 14	$\text{LiNi}_{0.28}\text{Co}_{0.42}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	151
比較例 15	$\text{LiNi}_{0.19}\text{Co}_{0.53}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$	144
比較例 16	$\text{LiNi}_{0.14}\text{Co}_{0.59}\text{Mn}_{0.27}\text{O}_2$	131
比較例 17	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.41}\text{O}_2$	109
比較例 18	$\text{LiNi}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$	134
比較例 19	$\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.31}\text{Mn}_{0.39}\text{O}_2$	130
比較例 20	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.40}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$	118
比較例 21	$\text{LiNi}_{0.14}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$	105
比較例 22	$\text{LiNi}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$	27
比較例 23	$\text{LiNi}_{0.29}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$	57
比較例 24	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.31}\text{Mn}_{0.47}\text{O}_2$	76
比較例 25	$\text{LiNi}_{0.14}\text{Co}_{0.40}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$	65
比較例 26	$\text{LiNi}_{0.29}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.61}\text{O}_2$	10
比較例 27	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$	24
比較例 28	$\text{LiNi}_{0.13}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$	29
比較例 29	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$	8
比較例 30	$\text{LiNi}_{0.11}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$	8
比較例 31	$\text{LiNi}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.76}\text{O}_2$	5
比較例 32	LiCoO_2	150

【0039】

上記実施例および比較例の正極活物質について、容量密度と、ニッケルの組成比(1-b-c)、コバルトの組成比bおよびマンガンの組成比cとの関係を図

3にプロットした。

図3において、従来の LiCoO_2 と同等(150mA/g)以上の容量密度が得られるリチウムニッケル複合酸化物 $\text{LiNi}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ の組成領域は、 $0.05 \leq b \leq 0.85$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.35$ 、 $0.1 \leq b+c \leq 0.85$ で表すことができる。

【0040】

(実施例6～10および比較例33の正極活物質の作製)

正極の出発原料として組成式 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_3$ で表される混合炭酸塩と、この混合炭酸塩に対してモル比で1.05および1.1の水酸化リチウムを混合し、酸素雰囲気下、 800°C 、 900°C および 1000°C と温度を変化させ、24時間焼成した後、粉碎し、6種類のリチウムニッケル複合酸化物(実施例6～9および比較例33)を得た。これらの複合酸化物について、ICP発光分光でリチウムニッケル複合酸化物中のリチウムのモル比を定量した結果を、表2に示す。

【0041】

(正極活物質のX線回折試験、物性値特定試験)

上記のリチウムニッケル複合酸化物について $\text{CuK}\alpha$ 線による粉末X線回折を実施し、 (101) 面の回折ピーク強度 I_{101} 、 (012) 面の回折ピーク強度 I_{012} および (006) 面の回折ピーク強度 I_{006} を求め、 $(I_{012}+I_{006})/I_{101}$ で定義される強度比 R を算定した。また、レーザー回折散乱法で測定される粒子の体積分布を測定し、50%の体積に該当する平均粒子径 D_{50} を求めた。そして、 N_2 ガス吸着法によるBET表面積を測定した。

【0042】

(正極と試験電池の作製)

前述したと同様の方法により正極を作製し、これを用いて試験電池を構成した。

【0043】

(正極活物質の充放電サイクル試験)

この試験電池を、 1.0mA/cm^2 の電流で 4.3V (対リチウム金属)の

電位まで充電した後、 1.0 mA/cm^2 の電流で 3.0 V の電位まで放電したときの放電容量を測定した。そして、この条件で充放電を繰り返し、50サイクル充放電させた後の放電容量を求め、これを初期の放電容量で除した容量保持率を算定した。

この容量保持率と前記のLi元素の組成比a、回折ピーク強度比R、平均粒子径 D_{50} 、BET表面積との関係を、それぞれ図4、図5、図6および図7にプロットして示す。

【0044】

【表2】

正極の種類	Li元素の 組成比a	回折ピーク 強度比R	平均粒子径 D_{50} (μm)	BET表面積 (m^2/g)	放電容量 保持率 (%)
実施例 6	Li _{1.02}	0.495	7.6	1.20	79
実施例 7	Li _{1.04}	0.489	10.1	0.69	85
実施例 8	Li _{1.05}	0.489	21.0	0.50	89
実施例 9	Li _{1.07}	0.454	11.2	0.39	91
実施例 10	Li _{1.08}	0.469	11.5	0.48	93
比較例 33	Li _{1.09}	0.504	3.8	1.55	78

【0045】

これらの図から、リチウムニッケル複合酸化物の回折ピーク強度比Rが0.42～0.50の範囲であって、平均粒子径 D_{50} が4～25 μm の範囲であって、BET表面積が0.2～1.5の範囲であるときに、容量保持率が高く、良好な充放電サイクル特性を示すことが分かる。

【0046】

(実施例11、12および比較例34の正極活物質の作製)

前記と同様の方法により、ニッケルの組成比(1-b-c)が0.5～0.6

の範囲に入るリチウムニッケル複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (比較例34)、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ (実施例11)、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ (実施例12) を作製した。

【0047】

(正極活物質【合剤】の熱安定性試験)

熱安定性試験用の試料の作製手順は、次によった。

実施例11、12および比較例32、34の正極活物質94重量%、アセチレンブラック2重量%、ポリフッ化ビニリデン4重量%を混合して正極合剤とし、これにN-メチル-2ピロリドンを添加して粘性体を調整した。この粘性体をアルミニウム箔に塗布して、150℃で真空乾燥させ、溶媒であるN-メチル-2ピロリドンを完全に揮発させた。そして、電極面積が 3 cm^2 で電極多孔度が30%になるようにロールプレスした後、これを正極とし、対極および参照極にリチウム金属を用い、電解液に1Mの LiPF_6 を含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶液を用いて、試験電池を作製した。

【0048】

実施例11、12および比較例34の試験電池では、 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流で $\text{Li}_{0.3}$ の状態になるまで充電し、比較例32の試験電池では、 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流で $\text{Li}_{0.5}$ の状態になるまで充電した。充電した正極合剤を取り出し、電解液を共存させたまま、示差走査熱量計(DSC)を用いて加熱し、そのときの放熱および吸熱量を測定した。

【0049】

実施例11、12および比較例32、34の正極合剤で得られた吸放熱チャートを、それぞれ図8a)～d)に示す。また、それぞれのチャートから読み取った放熱開始温度および放熱量の値を、表3に示す。

【0050】

【表 3】

正極の種類	組 成 式	放熱開始温度 (°C)	放 熱 量 (mJ/g)
比較例 34	$\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	231.2	662
実施例 11	$\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	236.9	649
実施例 12	$\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	251.2	405
比較例 32	$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$	210.1	489

【0051】

実施例 11、実施例 12 の正極活物質を用いた合剤では、マンガン元素の含有量が増えることによって、比較例 34 の正極合剤に比べて放熱開始温度が高温側へシフトするとともに、放熱量も減少した。これは、マンガン元素が結晶構造中の酸素の脱離を阻害し、放熱を抑制したものと推測される。特に、実施例 12 の正極合剤は、放熱開始温度が高く、放熱量が少なく、比較例 32 の正極合剤よりも優れた熱安定性を示した。

【0052】

以上のことから、組成式 $\text{LiNi}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物において、前記の容量密度の観点から好ましいとされた組成領域の中でも、熱安定性の点からさらに好ましいと判断される組成領域は、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.35$ 、 $0.25 \leq b+c \leq 0.55$ で表すことができる。

【0053】

(大型電池の作製)

$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (比較例 34)、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ (実施例 11)、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ (実施例 12)、 LiCoO_2 (比較例 32) の正極活物質を用いて大型電池を作製した。

この電池は、図 1 に示すような設計容量 10 Ah の長円筒形の非水電解質二次電池である。正極は、前掲の正極活物質とポリフッ化ビニリデンとアセチレンブラックとを混合し、これに NMP を加えてペースト状とし、さらにアルミニウム箔上に塗布、乾燥して正極合剤層を形成させて作製した。負極は、炭素材料（黒

鉛) とポリフッ化ビニリデンとを混合し、これにNMPを加えてペースト状とし、さらに銅箔上に塗布、乾燥して負極合剤層を形成させて作製した。このようにして作製した帯状の正極と負極とを、図2に示すように、セパレーターを介して長円形状に巻回して電極群を構成した後、この電極群を長円筒形の有底アルミニウム容器に挿入し、さらに、電極群の巻芯部に充填物をつめた後、電解液を注液し、レーザー溶接にて容器と蓋とを封口溶接した。

(大型電池の安全性試験【釘刺し試験】)

上記のようにして作製した設計容量10Ahの大型電池を用い、充電後、S B A G 1 1 0 1 記載の方法に準じて釘刺し試験を行った。その結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

正極の種類	組 成 式	破 損 状 況
比較例34	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	不 良
実施例11	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	若干不良
実施例12	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	良
比較例32	LiCoO_2	良

【0055】

比較例34の正極活物質を用いた大型電池の場合、正極の熱安定性が不十分であり、釘刺し試験において発火した。一方、実施例11、実施例12の正極活物質を用いた大型電池では、正極活物質のマンガン含有量が増加するにつれ、釘刺し試験における電池の破損状況は穏やかになった。このような試験結果は、正極活物質の熱安定性が向上したことによるものと考えられる。

【0056】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、容量密度

が高く、充放電サイクル特性および熱安定性に優れている。したがって、本発明のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることにより、エネルギー密度が高く、寿命も長く、しかも安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能となる。特に、安全性向上に大きく寄与することから、大型の非水電解質二次電池の正極活物質として極めて有用である。さらに、現在多く用いられているリチウムコバルト複合酸化物に比べて、高価なコバルトの含有量が少なく、コスト低減に繋がり、その利用価値は極めて高いものといえる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

長円筒形非水電解質二次電池の外観を示す斜視図。

【図 2】

長円筒形非水電解質二次電池に収納された電極群の構成を示す斜視図。

【図 3】

正極活物質 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ のニッケル、コバルト、マンガン組成比と容量密度との関係を示す図。

【図 4】

正極活物質 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ におけるリチウム組成比 a と 50 サイクル充放電後の容量保持率との関係を示す図。

【図 5】

正極活物質の X 線回折による回折ピーク強度比 $(I_{012} + I_{006}) / I_{101}$ と 50 サイクル充放電後の容量保持率との関係を示す図。

【図 6】

正極活物質の平均粒子径 D_{50} と 50 サイクル充放電後の容量保持率との関係を示す図。

【図 7】

正極活物質の BET 表面積と 50 サイクル充放電後の容量保持率との関係を示す図。

【図 8】

示差走査熱量計による正極活物質（合剤）の放熱・吸熱量測定結果を示す図。

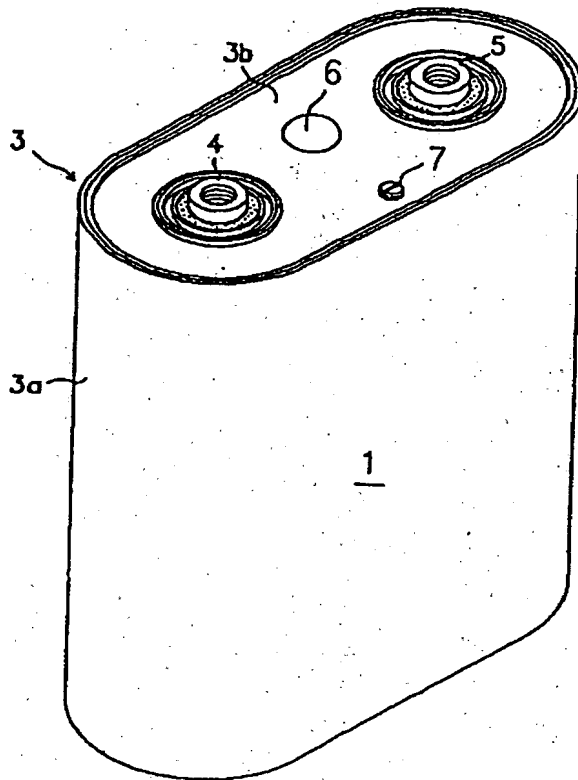
【符号の説明】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
 - 2 a 正極
 - 2 b 負極
 - 2 c セパレータ
- 3 電池ケース
 - 3 a 電池ケースのケース部
 - 3 b 電池ケースの蓋部
- 4 正極端子
- 5 負極端子
- 6 安全弁
- 7 電解液注入口

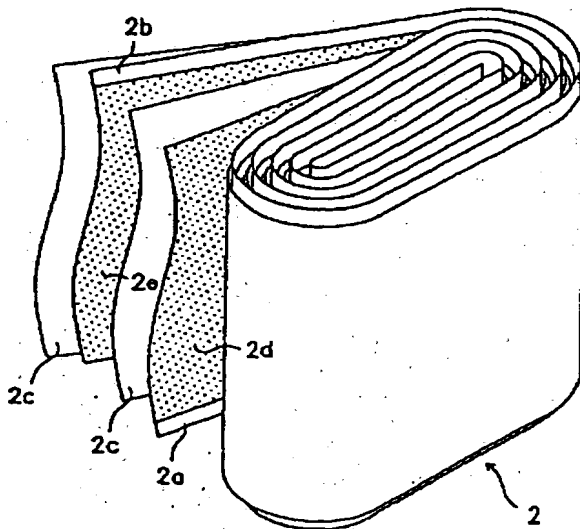
【書類名】

図面

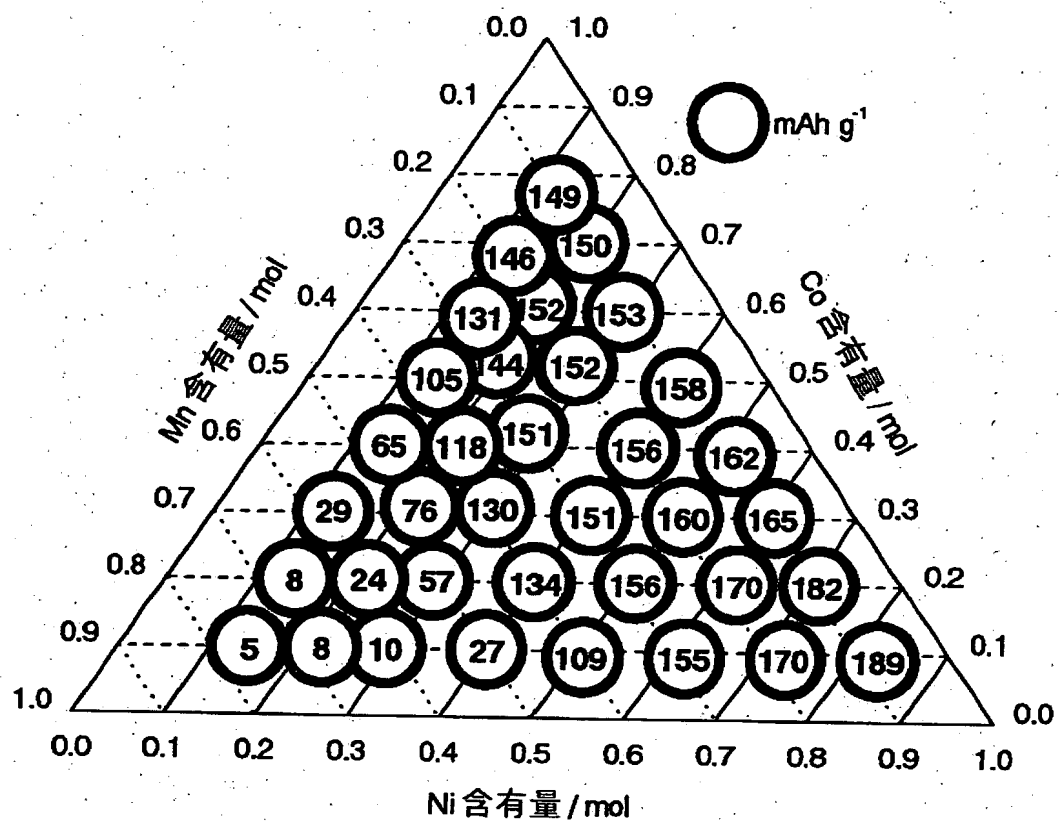
【図1】



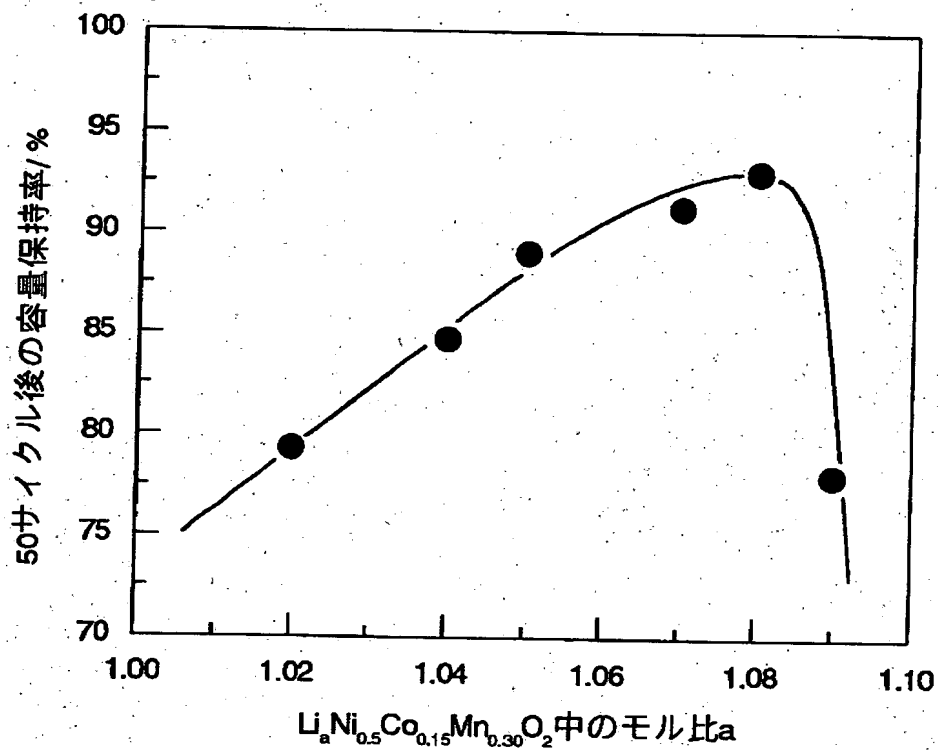
【図2】



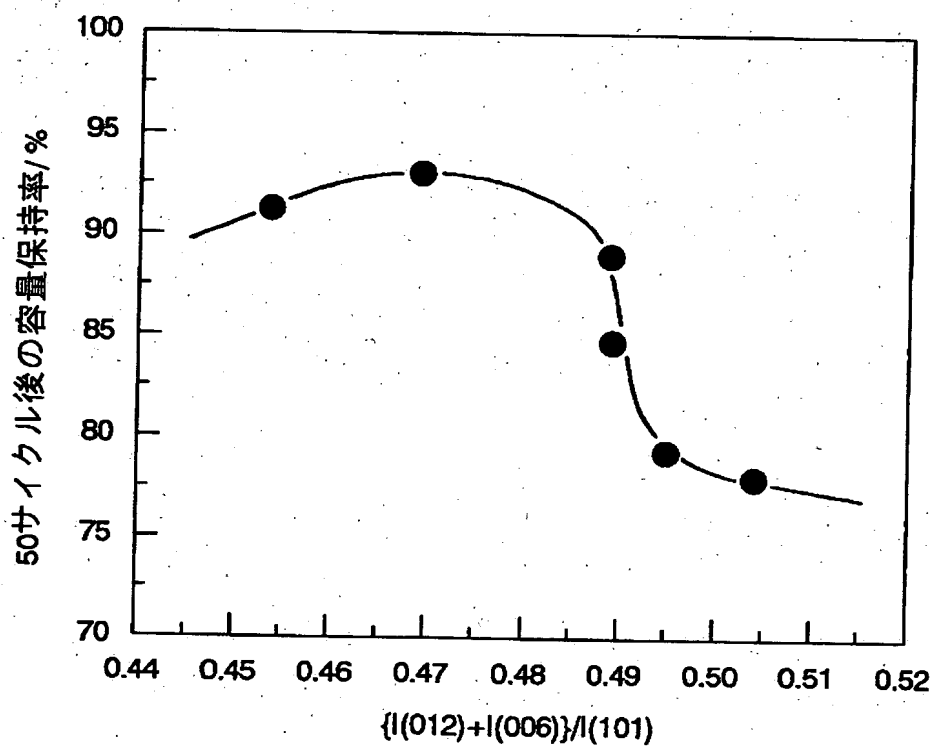
【图3】



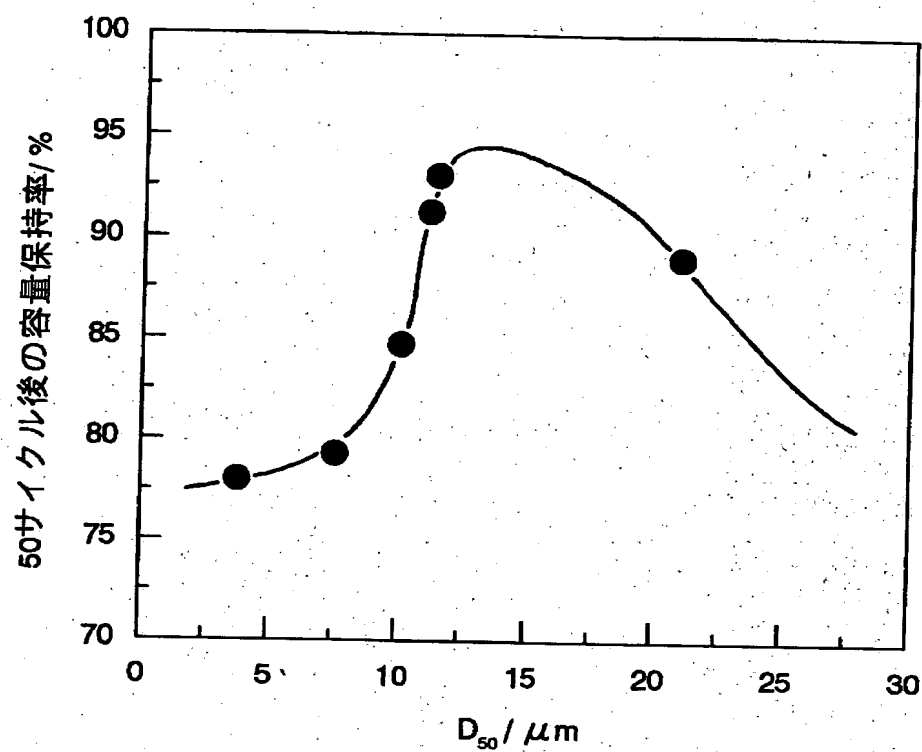
【図4】



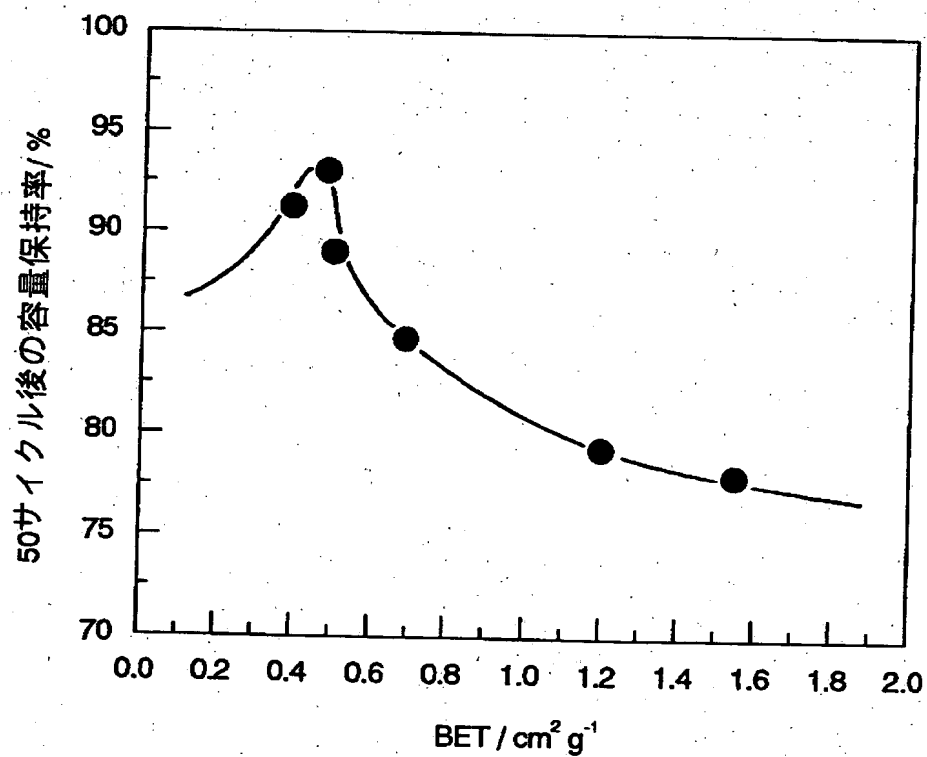
【図5】



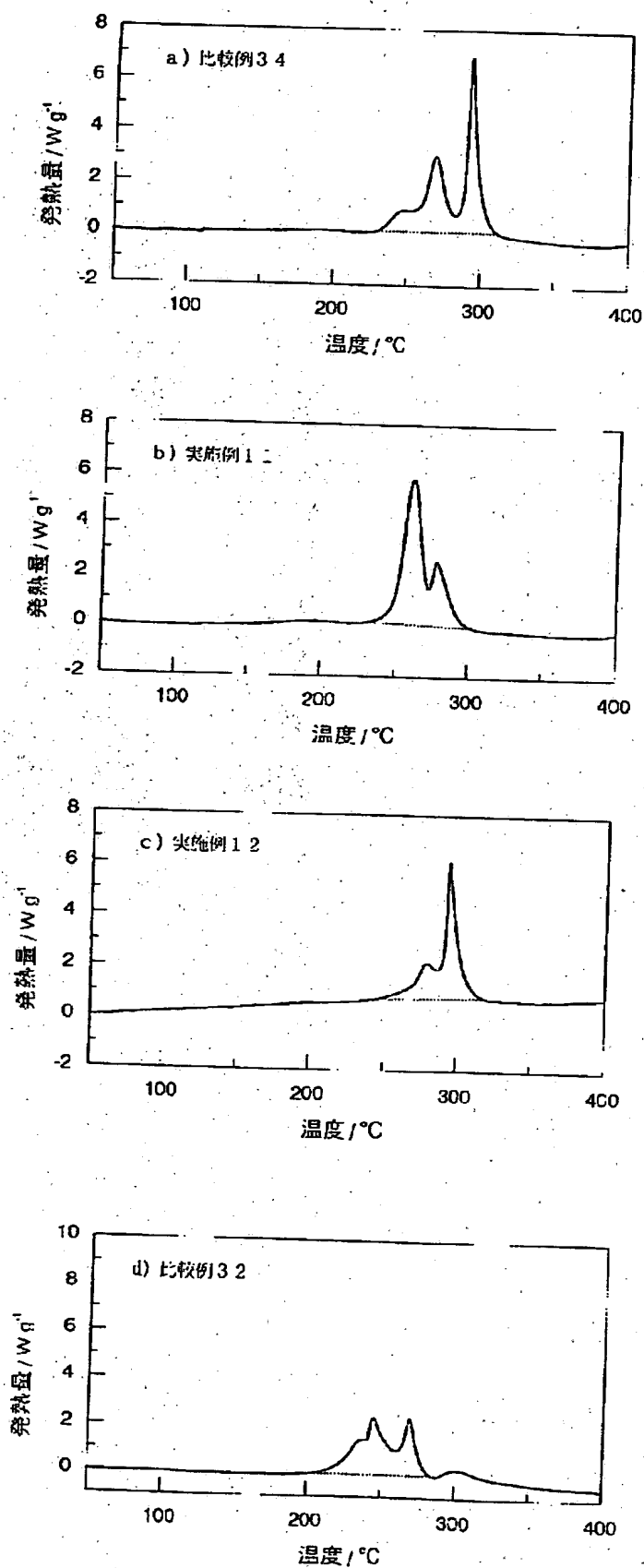
【図6】



【図7】



【图8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム複合酸化物、特にリチウム二次電池用の容量密度が高く、サイクル特性および熱安定性に優れ、さらに低コストを目的とした正極活物質の改良に関する。

【解決手段】 非水電解質二次電池の正極活物質として、六方晶構造を有する、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (ここで、 $1.02 \leq a \leq 1.09$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.35$ 、 $0.15 \leq c \leq 0.35$ 、 $0.25 \leq b+c \leq 0.55$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物であって、CuK α 線によるX線回折で(012)面の回折ピーク強度 I_{012} と(006面)の回折ピーク強度 I_{006} との合計強度の、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} に対する強度比 $R [= (I_{012} + I_{006}) / I_{101}]$ が0.42~0.50の範囲にあり、平均粒子径 D_{50} が4~25 μm の範囲にあり、BET表面積が0.2~1.5 m^2/g の範囲にあるものを用いる。

【選択図】 図3

特2000-346973

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2000-346973

受付番号

50001469722

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成12年11月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年11月14日

特2000-346973

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004282]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

氏 名

日本電池株式会社